

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243730

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

---

(51)Int.Cl. H01L 21/304  
B24B 37/00

---

(21)Application number : 11-039900 (71)Applicant : TOKYO MAGNETIC PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1999 (72)Inventor : SAKURAI SHIN  
ITAKURA TETSUYUKI  
SAITO KATSUMI

---

## (54) CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain an etching rate and to enhance a polishing rate by a method, wherein a chemical mechanical polishing composition composed of polishing abrasive grains, an oxidizing agent, an oxidation inhibitor, amino acid, and water is made to contain a surface-active agent and a specific wt.% of an element selected from among a water-soluble high molecule group.

**SOLUTION:** A chemical-mechanical polishing composition composed of polishing abrasive grains, an oxidizing agent, an oxidation inhibitor, amino acid, and water is made to contain an anion surface-active agent, where soluble salt of alkaline metal such as sulfonic acid and carboxylic acid is used, a cation surface-active agent where a cyclic nitrogen compound of simple amine salt that contains a primary or secondary amine which is capable of forming salt is used, and 0.00001 to 10 wt.% of an element selected from among a group composed of nonionic surface-active agents which are obtained by addition-polymerizing aliphatic acid, such as polyethylene glycol fatty ester or polyexiethylene alkylether adding ethylene oxide and water-soluble high molecules is made to be contained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓

特開2000-243730

(P2000-243730A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/304  
B 24 B 37/00

識別記号  
6 2 1  
6 2 2

F I  
H 01 L 21/304  
B 24 B 37/00

テ-マ-ト(参考)  
6 2 1 D 3 C 0 5 8  
6 2 2 D  
H

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-39900

(71)出願人 390027443

東京磁気印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(22)出願日 平成11年2月18日(1999.2.18)

(72)発明者 櫻井 伸

東京都台東区台東1丁目5番1号東京磁気  
印刷株式会社内

(72)発明者 板倉 哲之

東京都台東区台東1丁目5番1号東京磁気  
印刷株式会社内

(74)代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 化学機械研磨組成物

(57)【要約】

【課題】 この発明は、半導体配線製造工程におけるアルミニウム、銅及びタンクスチタン等の金属の配線等の研磨段階において、エッチャング速度を抑えかつ研磨速度を増大させる化学機械研磨組成物(CMP組成物)に関する。

【解決手段】 研磨砥粒、酸化剤、酸化抑制剤、アミノ酸及び水から成る化学機械研磨組成物であって、更に界面活性剤及び水溶性高分子から成る群から選択される少なくとも一種を0.00001~10重量%含む化学機械研磨組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 研磨砥粒、酸化剤、酸化抑制剤、アミノ酸及び水から成る化学機械研磨組成物であって、更に界面活性剤及び水溶性高分子から成る群から選択される少なくとも一種を0.00001~10重量%含む化学機械研磨組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、半導体配線製造工程におけるアルミニウム、銅及びタンクスチール等の金属の配線等の研磨段階において、エッティング速度を抑えかつ研磨速度を増大させる化学機械研磨組成物(CMP組成物)に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年のコンピューターを始めとするハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、例えばULSIは年々高集積化・高速化の一途をたどっている。これに伴い、半導体装置のデザインルールは年々微細化が進み、即ち、半導体デバイスにおいては微細パターン化つまり配線密度の向上を実現させる方策として、半導体デバイスを二次元のものとしてとらえ線幅のような横方法の寸法を微細化していく傾向である。また半導体プロセスの回路形成では、ウェハ上に塗布された感光剤(レジスト)にマスクを通して光を照射しフォトレジストパターンを形成するリソグラフィー技術が利用されており、昨今のデバイスの微細化要求により、高精度なフォトレジストパターンを形成しなければならず、そのための方策として照射に使用する光の波長を短くする必要があり、またデバイス表面のところでパターンを結像するつまり焦点深度を浅くする必要性があり、デバイス製造プロセスの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなってきている。また配線の微細化に伴う配線抵抗の増大に対処するため、デバイスの多層化による配線長の短縮や、配線材料自体を低比抵抗化且つエレクトロマイグレーション性に優れる銅(Cu)が採用される傾向にあり、このような配線金属材料の研磨において、研磨砥粒による機械的作用と酸化剤による化学的作用(エッティング)を併合した化学機械研磨(CMP、Chemical Mechanical Polishing)加工技術が検討されている。

【0003】 しかしながら化学機械研磨加工技術を用いて銅膜を研磨除去する従来例では、研磨速度を向上させることを目的として化学的作用を付与させており、エッティング性が高くビアホール(多層配線構造において上下の導電層間を接続するための接続孔)内上部の銅がエッティングされてしまい、プラグロス(上部導電層とビアホール内に形成された配線金属との接点不良)が発生するという問題があった。また、酸化剤濃度を調整し化学的作用を低下させエッティング速度を抑えたスラリー研磨液も存在するが、研磨速度が遅いという問題があった。

【0004】 そのために、銅のエッティングを防止する別な方法として、酸化抑制剤であるベンゾトリアゾールを用いることが知られている(J.B.Cotton, Proc. 2nd Intern. Congr. Metallic Corrosion, p.590 (1963)、D.C hadwick et al., CorrosionSci., 18, 39 (1978)、能登谷武雄、防錆管理、26(3), 74 (1982)、岡部平八郎編

“石油製品添加剤の開発と最新技術”シーエムシー(1998) p.77~82等)。これはベンゾトリアゾールが、銅及び銅合金表面に緻密な被膜を形成することにより、酸化剤による銅のイオン化を抑制することを利用している。

【0005】 これらその他に、特開平10-116804号には、半導体デバイスの銅を含む金属の化学機械研磨に用い得る種々のベンゾトリアゾールを含む芳香族化合物組成物が開示されている。一方、特開平7-233485号には、エッティング剤では、過度の化学的作用を抑えるため、過酸化水素水とアミノ酢酸を用いることにより、浸漬時に比べて研磨時のエッティング速度を高くすることができますが開示されている。上記のような酸化抑制剤とエッティング剤を含んだ研磨組成物としては、特開平8-83780号

20 に、金属膜表面への保護膜としてベンゾトリアゾール又はその誘電体、エッティング剤としてアミノ酢酸又はアミド硫酸、酸化剤を含む研磨剤を用いると、ディッシングの発生を抑制し高い研磨速度で信頼性の高い導体膜を形成できることが開示されている。さらに、特願平10-305347号は、酸化抑制剤及びアミノ酸の濃度の合計が0.1~0.8重量%である化学機械組成物が金属膜に対するエッティング速度を抑え且つ研磨速度を増大することを開示している。

## 【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】 上記のような化学機械研磨組成物で、エッティング速度を抑え且つ高研磨速度を得るためにには、酸化抑制剤とエッティング剤のバランスが重要である。即ち、酸化抑制剤に対しエッティング剤の添加量が多いと、研磨速度は速くなるが配線金属が溶解してプラグロスが発生してしまい、エッティング剤に対し酸化抑制剤の添加量が多いと、研磨速度が低くなる。また、研磨時においてパッド及び研磨材粒子が酸化防止被膜を剥離することで効果的に化学的作用が発現するため、研磨材粒子の濃度及び硬度や研磨パッドの種類などの機械的作用と酸化抑制剤の濃度のバランスも研磨速度を支配する要因となる。そのため酸化抑制剤の添加量を少なくする必要があり、それによりエッティング剤の添加量も少なくしなければならない。しかし、エッティング剤に陽イオン基と陰イオン基の両方を有するアミノ酸を用いると、正又は負に帯電している研磨材粒子の表面に吸着するため、溶液中でエッティング剤として作用するアミノ酸の濃度が変動し、低化学的作用の系では研磨速度が不安定になる。そのため、エッティング速度を抑えてなおかつ高い研磨速度が安定して得られる化学機械研磨組成

40 物が求められていた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、半導体デバイス製造工程における金属配線等の研磨段階において、エッティング速度を抑えてなおかつ高い研磨速度が安定して得られる手段について銳利検討を重ねた結果、研磨材粒子、酸化剤、酸化抑制剤、アミノ酸及び水からなる化学機械研磨組成物に、界面活性剤および／または水溶性高分子を添加すると研磨速度が増大してなおかつ安定することを見出し、これにより信頼性のあるCMP法による加工技術が可能になることを見出した。即ち、本願発明の主題は研磨砥粒、酸化剤、酸化抑制剤、アミノ酸及び水から成る化学機械研磨組成物であって、更に界面活性剤及び水溶性高分子から成る群から選択される少なくとも一種を0.00001～10重量%含む化学機械研磨組成物である。

【0008】上記目的を達成するためには、研磨時において溶液中のエッティング剤が効果的に作用しなければならない。金属膜の化学機械研磨組成物には、酸化剤に過酸化水素水を用いることが多い。酸化剤として過酸化水素水を使用する場合、水素イオンまたは水酸化物イオンが必要であり、酸性系で使用する方が塩基性系で使用するよりも強力な酸化剤として作用することが知られている。そのため、過酸化水素水により化学的作用を付与与せるには、水素イオン供給源が必要となる。一方、アミノ酸は、一分子中にアミノ基とカルボキシル基を有し、酸性領域では、カルボキシル基の部分で解離した水素イオンをアミノ基がイオンの形で保持することができる。このような、かさ高い水素イオン供給源としてアミノ酸を使用すると、低濃度の酸化抑制剤でエッティング抑制効果が発現する。しかし、アミノ酸は、水素イオンを解離したカルボキシル基が陰イオン基、水素イオンを保持したアミノ基は陽イオン基となるため、研磨材粒子の表面電荷が陰性である場合陽イオン基が、陽性である場合陰イオン基が研磨材粒子表面に吸着する。低化学作用の系では、こうしたアミノ酸の研磨材粒子への吸着がエッティング作用を低減させ、研磨速度を不安定にさせる要因であると考えられる。そこで、研磨材粒子表面を界面活性剤及び／又は水溶性高分子で表面処理することにより、アミノ酸の研磨材粒子の表面への吸着を抑制し、アミノ酸が溶液中でエッティング剤として有効に作用するからである。本発明では、界面活性剤及び／又は水溶性高分子を溶液中に添加することにより研磨砥粒の表面に吸着させ、アミノ酸の砥粒への吸着を防止するため、低化学作用の系で研磨速度が安定することを可能とする。更に、低化学作用であるため酸化抑制剤濃度を低くできるため、高研磨速度が得られる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる研磨砥粒としては、研磨加工一般に用いられるものであれば特に限定されることなく使用することが出来るが、二酸化ケイ

素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、窒化ケイ素、酸化マンガン及び酸化ジルコニウムが好ましく、四塩化金属を酸水素炎中で気相合成したヒュームドシリカ、ヒュームドアルミナや、金属アルコキシドを液層で加水分解して焼成したシリカやアルミナがより好ましい。この研磨材粒子の粒径は0.005～5μm、好ましくは0.01～3μmである。研磨材の粒子径がここに示した範囲よりも小さいと研磨速度が小さくなり、逆に大きいと表面粗さが大きくなり加工面品位に悪影響を与える。研磨材粒子のスラリー組成物中における濃度は0.1～50重量%、好ましくは1～30重量%が一般的であり、研磨速率や研磨精度を考慮し調製する必要がある。研磨材の含有量が少ないと研磨速度が小さくなり、逆にここに示した範囲よりも多いと均一分散する事が難しくなり、かつ粘度が増大し取り扱いが困難となる。

【0010】本発明では研磨速度安定化剤として水溶性界面活性剤及び／又は水溶性高分子を用いる。水溶性界面活性剤にはアニオン系界面活性剤、カチオン性界面活性剤及びノニオン系界面活性剤がある。アニオン系界面活性剤は、スルフォン酸、硫酸エステル、カルボン酸、磷酸エステル、フォスフォン酸などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属等の可溶性塩、アンモニウム塩並びにアミン塩等が使用できる。特にナトリウム塩が好ましい。これらの可溶性塩類の例には、アルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム(ABS)、ドテシル硫酸ナトリウム(SDS)、ステアリン酸ナトリウム、ヘキサメタ磷酸ナトリウムなどがある。カチオン系界面活性剤としては造塩し得る第1～3級アミンを含有する単純なアミン塩、これらの変性塩類、第4級アンモニウム塩、フォスフォニウム塩やスルフォニウム塩などの環状窒素化合物、異環状化合物などが使用できる。これらのカチオン性界面活性剤は、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、塩化セチルトリメチルアンモニウム(CTAC)、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、臭化セチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ドテシルピリジニウム、塩化アルキルジメチルクロロベンジルアンモニウム、塩化アルキルナフタレンピリジニウムなどがある。

【0011】ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの脂肪酸に酸化エチレンを付加重合させたものや、エーテル型ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール縮合剤型の界面活性剤を用いることができる。これらのノニオン系界面活性剤は、例えば、POE(10)モノラウレート、POE(10、25、40、45、55)モノステアレート、POE(21、25)ラウリルエーテル、POE(15、20、23、25、30、40)セチルエーテル、POE(20)ステアリルエーテル、POE(2、3、5、7、10、15、18、20)ノニルフェニルエーテル、POE(10、30)オクチ

ルフェニルエーテル、POE(6、20)ソルビタンモノオレート、POE(6、20)ソルビタンモノラウレート、POE(20)ソルビタンモノパルミレート、POE(6、20)ソルビタンモノステアレート、POE(20)ソルビタントリステアレート、POE(20)ソルビタントリオレート、POE(6、20)ソルビタンモノオレエートなどがある(POEはポリオキシエチレンであり、括弧内の数字は酸化エチレンの付加モル数を表す)。また、水溶性高分子にはイオン性高分子と非イオン性高分子がある。イオン性高分子には、例えはアルギン酸又はその塩、ポリアクリル酸又はその塩、セルロース、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシルエチルセルロースなどが挙げられ、非イオン性高分子には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。

【0012】本発明においては水溶性高分子よりも水溶性界面活性剤が好ましく、水溶性界面活性剤としてはPOE(5、7、10)ノニルフェニルエーテル、POE(6)ソルビタンモノオレエート、ポリカルボン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等が好ましい。

【0013】水溶性界面活性剤及び/又は水溶性高分子の添加量は、選択された特定の水溶性界面活性剤及び/又は水溶性高分子と砥粒の表面の性質とに依存して変化する。例えは、充分でない量を添加した場合には、アミノ酸の研磨材粒子表面への吸着を防げず、研磨速度安定化に対して殆ど又は全く効果を有さない。他方では、あまりに多量の界面活性剤はスラリー中に好ましくない泡立ち、界面活性剤の多層吸着による砥粒の凝集及び研磨時における潤滑効果を生じる恐れがある。これららの理由により、界面活性剤のような添加剤は0.00001~10重量%、好ましくは0.0001~1重量%の範囲内で使用すべきである。更に、それらの添加剤は、分散工程時または分散終了後に混合しても良い。いずれの場合にも、添加剤の量は研磨液中に望ましい濃度が得られるように調整される。

【0014】酸化剤としては、重金属イオンなどのコンタミネーションが少ないという理由から、過酸化物(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、BaO<sub>2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等)、次亜塩素酸(HClO)、オゾン水、有機過酸化物(ケトンパーオキサイド類(メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、3、3、5-トリメチルシクロヘキサンパーオキサイド等)、ジアシルパーオキサイド類(アセチルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3、5、5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、P-クロロベンゾ

イルパーオキサイド、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキサイド等)、ヒドロパーオキサイド類(t-ブチルヒドロパーオキサイド、キュメンヒドロパーオキサイド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、P-メンタンヒドロパーオキサイド、2、5-ジメチルヘキサン2、5-ジヒドロパーオキサイド、1、1、3、3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等)、アルキルパーオキサイド類(ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチル- $\alpha$ -クミルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -クミルパーオキサイド、1、4(または1、3)-ビス[(t-ブチルジオキシ)イソプロピル]ベンゼン、2、5-ジメチル-2、5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2、5-ジメチル-2、5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン等)、パーオキシケタール類(1、1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3、3、5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル=4、4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレート、2、2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等)、アルキルパーエステル類(t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシビレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-3、5、5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシシフタレート、ジ-t-ブチルジパーオキシソフタレート、t-ブチルパーオキシラウレート、2、5-ジメチル-2、5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等)、パーオキシカーボネート類(ビス-(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-t-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ビス(3-メトキシピチル)パーオキシジカーボネート、ビス(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、o、o-ブチル-o-イソプロピルパーオキシカーボネート等)及び水溶性パーオキサイド(コハク酸パーオキサイド等)がある。)等が挙げられるが、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が適している。酸化剤の添加濃度は、0.01~0.79重量%、好ましくは0.03~0.10重量%である。酸化剤の含有量が多いとエッティング速度が速くなりプラグロスが発生し、逆にここに示した範囲よりも少ないと研磨速度が遅くなる傾向にある。

【0015】アミノ酸は、溶媒に溶けるものであれば特に限定されることなく使用することが出来る。具体的には、L-グルタミン酸、D-グルタミン酸、L-グルタミン酸-塩酸塩、L-グルタミン酸ナトリウム-水和物、L-グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシ

ン、DL-アラニン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、D-アラニン、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、L-アルギニン-塩酸塩、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン-水加物、L-アスパラギン酸カリ、L-アスパラギン酸カルシウム三水塩、D-アスパラギン酸、L-チトルリン、L-トリプトファン、L-スレオニン、L-アルギニン、グリシン、L-シスチン、L-システイン、L-システィン塩酸塩-水和物、L-システィンエチルエステル塩酸塩、L-システィンメチルエステル塩酸塩、N-アセチル-L-システィン、L-ヒスチジン、L-ヒスチジン塩酸塩-水和物、L-オキシプロリン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リジン-塩酸塩、DL-メチオニン、L-メチオニン、L-オルニチン塩酸塩、L-フェニルアラニン、D-フェニルグリシン、L-プロリン、L-セリン、L-チロシン、L-バリンなどが挙げられるが、グリシンが好ましい。アミノ酸の添加濃度は0.01~1重量%である。

【0016】酸化抑制剤としては、銅表面に物理吸着または化学吸着し被膜を形成することにより銅の溶出を抑制させる物質であれば良く、ベンゼン環、ビリジン環、ピラジン環、ベンゾキノン環、メラミン環から成る群から選択される芳香族六員環と、芳香族環内にある、又は芳香族環と結合した、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から成る群から選択される少なくとも2個のヘテロ原子とを有する芳香族有機化合物であって、具体的には、ベンゾトリアゾール、ベンゾフロキサン、2,1,3-ベンゾチアジゾール、O-フェニレンジアミン、M-フェニレンジアミン、カテコール、O-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアジゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン及びそれらの誘導体が挙げられるが、ベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。酸化抑制剤の添加濃度は0.0001~0.5重量%、好ましくは0.001~0.05重量%である。酸化抑制剤の含有量が少ないとエッティング速度が速くなりプラグロスが発生し、逆にここに示した範囲よりも多いと研磨速度が遅くなる傾向にある。

【0017】本発明の化学機械研磨組成物の製造方法は、一般的な遊離砥粒研磨スラリー組成物の製造方法が適応できる。すなわち、分散媒として水を用いて、分散媒に研磨材砥粒を適量混合する。このとき、研磨速度安定剤（界面活性剤及び/又は水溶性高分子）を適量添加し、砥粒に吸着させても良い。しかし、この状態で

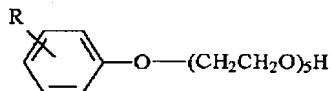
は、研磨材粒子表面は空気が強く吸着しているため、ぬれ性が悪く凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨材粒子を一次粒子に解碎するために粒子の分散を実施する。分散行程では一般的な分散方法及び分散装置を使用することができる。具体的には、例えば超音波分散機、各種ビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどが適応できる。本発明で使用するアミノ酸、抑制剤及び研磨速度安定剤は分散行程時にまたは分散終了後に混合しても良いが、より好ましくは、研磨速度安定剤をアミノ酸よりも先に添加し、研磨材粒子表面に吸着させると良い。酸化剤に関しては、分解が促進するため研磨に使用する直前に混合することが好ましい。

## 【0018】

## 【実施例】実施例1~5、比較例1~3

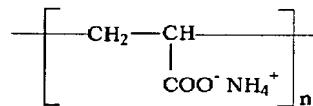
本実施例では、研磨速度の増大及び安定化を目的として研磨速度安定剤（界面活性剤及び/又は水溶性高分子）の最適添加量を調べるために、Si基板上にスパッタリング法で堆積した銅膜について研磨実験を行ない、研磨速度およびエッティング速度を測定した。研磨実験に使った化学機械研磨組成物の組成を表1に示す。ここで水溶性界面活性剤として、下式で表されるPOE(5)ノニルフェニルエーテル

## 【化1】



、下式で表されるポリアクリル酸アンモニウム

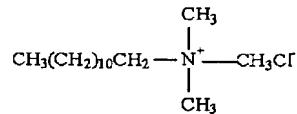
## 【化2】



30

及び下式で表されるラウリルトリメチルアンモニウムクロライド

## 【化3】



40 を用いた。

## 【0019】

## 【表1】

成分	含量(重量%)							
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ヒュームドアルミナ	3	3	3	3	3	3	3	3
グリシン	0.25	0.25	0.25	-	-	0.25	-	-
アラニン	-	-	-	0.25	-	-	0.25	-
セリン	-	-	-	-	0.25	-	-	0.25
34%過酸化水素水	0.25	0.25	0.25	0.25	-	0.25	0.25	-
ベンゾトリアゾール	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
POE(5)ノニルフェニルエーテル	0.00001~10	-	-	0.005	0.005	-	-	-
ポリカルボン酸アンモニウム	-	0.00001~10	-	-	-	-	-	-
ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	-	-	0.00001~10	-	-	-	-	-

【0020】エッティング速度及び研磨速度については、下式のように、AFM(原子間力顕微鏡)を用いることにより試験前後の膜厚変化を算出し、それを研磨時間で割ることにより各速度を算出した。

速度(nm/分) = 膜厚変化 / 試験時間

研磨条件は、日本エンギス(株)製自動ラッピングマシン HYPREREZ J-380 1N型を使用して行なった。研磨機の定盤には研磨パッド(ロデール・ニッタ製IC1400)を張り付けて使用した。研磨条件は、加工圧力 300 g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数 110 rpm、スラリー研磨液供給量 100 ml/mi

10 n、ウェハ回転数を110 rpmとした。上記条件による研磨実験を、各化学機械研磨組成物に対し3回行ない、研磨速度の変動を下記の基準により評価した。

◎: 研磨速度の変動幅が10 nm/分未満

: 研磨速度の変動幅が10~50 nm/分

△: 研磨速度の変動幅が50~100 nm/分

×: 研磨速度の変動幅が100 nm/分以上

試験結果を表2及び表3に示す。

### 【0021】

【表2】

	界面活性剤添加量 (重量%)	研磨速度 (nm/分)	研磨速度の変動
実施例 1	0.00001	200	△
	0.0001	250	○
	0.0005	252.5	○
	0.001	336	○
	0.005	347.5	○
	0.01	333.3	○
	0.05	325	○
	0.1	275.5	○
	1	255.5	○
	5	133.3	○
実施例 2	10	75	○
	0.00001	205	△
	0.0001	225.5	○
	0.001	282.5	○
	0.005	295.5	○
	0.01	330	○
	0.1	260	○
実施例 3	1	225	○
	10	7.5	○
	0.00001	197.5	△
	0.0001	210	○
	0.001	243.5	○
	0.005	265.5	○
	0.01	282.5	○
	0.1	230	○
比較例 1	1	225.5	○
	10	3	○
	0	200	×

【0022】表2から明らかなように、界面活性剤を含まない場合及び界面活性剤の添加量が少ない場合、研磨速度の変動幅は100 nm/分以上であり、研磨速度は低くなおかつばらついている。これは、界面活性剤の添加量が0.00001重量%未満では、研磨材粒子表面の吸着サイトに対し充分でないため、グリシンが吸着してしまうからである。界面活性剤の添加量を多くしていくと研磨速度が増大し、安定する。このことから、研磨材粒子表面の吸着サイトに界面活性剤が吸着し、グリシンの研磨材

粒子表面への吸着を防ぐことにより、グリシンが有効に化学的作用を付与していることがわかる。また、研磨組成物中に銅膜を浸漬させても、界面活性剤の有無にかかわらずエッティングされなかったことを考慮すると、エッティング力と酸化抑制力のバランスは、界面活性剤の添加により崩されていないことがわかる。しかし、界面活性剤の添加量を多くしていくと、研磨速度が遅くなる。これは、界面活性剤の添加量が多くなると、研磨時に潤滑剤として働き、研磨材粒子及び研磨パッドによる機械的

作用が低下してしまうためと思われる。そのため、界面活性剤の添加量は0.0001~1重量%の範囲が適しているといえる。

【0023】  
【表3】

	実施例4	比較例2	実施例5	比較例3
アミノ酸の種類	アラニン	アラニン	セリン	セリン
活性剤添加量(重量%)	0.005	0	0.005	0
研磨速度(nm/分)	325	198.5	295.5	185.5
研磨速度の変動	◎	×	◎	×

【0024】表3の結果から、アミノ酸の種類が変わつても、研磨速度は低くなおかつばらつくが、界面活性剤を添加すると、研磨材粒子表面へのアミノ酸の吸着を防止し、研磨速度を増大させ安定化させることができる。また、少量の界面活性剤で、研磨速度の安定化に効果的に機能していることがわかる。

10 【0025】

【発明の効果】本発明の化学機械研磨組成物を用いることにより、半導体デバイス製造工程における金属の配線等の研磨段階で、エッティング速度を抑えてなおかつ高い研磨速度を安定して得ることが可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 克巳

東京都台東区台東1丁目5番1号東京磁気  
印刷株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB01 CB03 DA02 DA12

DA17